

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0148922
(43) 공개일자 2023년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/431 (2021.01) H01M 10/054 (2010.01)

H01M 50/403 (2021.01) H01M 50/449 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/431 (2023.08)

H01M 10/054 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0047902

(22) 출원일자 2022년04월19일

심사청구일자 2022년04월19일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(주)에스지머티리얼즈

울산광역시 남구 매암로 41 (매암동)

(72) 발명자

김주형

경남 진주시 사들로 13

정지원

세종특별자치시 달빛로 211

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김중석

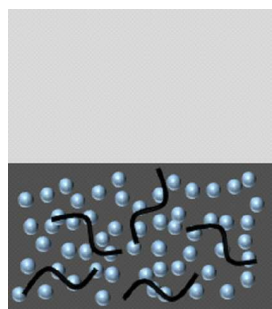
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조 방법 및 이에 의해 제조된 분산액이 코팅된 나트륨 이차전지용 분리막

(57) 요약

본 발명은 산화 그래핀과 나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조 방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 분산액이 코팅된 나트륨 이차전지용 분리막에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 탄화열공정을 통해 전처리된 산화그래핀과 BaTiO₃ 및 SrTiO₃를 포함하는 나노 세라믹 복합체를 혼합하여 제조된 분산액의 제조방법과 이에 의해 제조된 분산액이 코팅되어 전극 성능이 향상된 나트륨 이차전지용 분리막에 관한 것이다.

대표도 - 도1



1. Mixing
2. Sonication
3. Homogenizer

(52) CPC특허분류

H01M 50/403 (2023.08)

H01M 50/449 (2023.08)

(72) 발명자

권원중

울산 중구 중가로 15

이상준

경북 경주시 황성로 60

엄수윤

울산 남구 수암로 189

변찬

울산 남구 문수로409번길 23

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345341781

과제번호 2021RIS-003

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 지자체-대학협력기반지역혁신사업

연구과제명 (울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교

기 여 율 40/100

과제수행기관명 (울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교

연구기간 2021.06.01 ~ 2022.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711137716

과제번호 2021R1A4A1030318

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 집단연구지원(R&D)

연구과제명 분자 네트워크 제어 기반 고에너지 융합소재 기초연구실

기 여 율 40/100

과제수행기관명 경상국립대학교

연구기간 2021.06.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415177415

과제번호 20212050100010

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지수요관리핵심기술개발(에텍)(R&D)

연구과제명 전기화학적 압축기를 이용한 화학흡착식 히트펌프 시스템 개발

기 여 율 20/100

과제수행기관명 한국기계연구원

연구기간 2021.07.01 ~ 2022.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 산화 그래핀과 나노 세라믹 복합체를 교반 혼합하는 단계;
- b) 상기 혼합된 분산용액을 초음파 처리하는 단계; 및
- c) 상기 초음파 처리된 분산용액을 균질화하는 단계;를 포함하는 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 a)단계의 교반 혼합은 양극 바인더 용매에 산화 그래핀과 나노 세라믹 복합체를 넣고 교반기를 통해 50 내지 70분 동안 1,400 내지 1,600rpm으로 교반 혼합하는 것을 특징으로 하는 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 b)단계의 초음파 처리는 상기 a)단계를 통해 혼합된 분산용액을 초음파 분산기에 넣고 20 내지 40분 동안 초음파 처리하는 것을 특징으로 하는 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 c)단계의 균질화는 상기 b)단계를 통해 초음파 처리된 분산용액을 균질기에 넣고 8,000 내지 12,000rpm으로 8 내지 12분간 균질화하는 것을 특징으로 하는 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 산화 그래핀은

온도 400 내지 600℃에서 1 내지 3시간 동안 전처리 가스 100 부피부 대비 C_2H_2/N_2 가스 0.05 내지 0.3부피부가 포함된 전처리 가스를 사용하여 탄화열공정을 통한 전처리한 것을 특징으로 하는 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 나노 세라믹 복합체는 $BaTiO_3$ 및 $SrTiO_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 구형 입자인 것을 특징으로

하는 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 분산액은 분산액 100중량부 대비 상기 산화 그래핀 30 내지 80중량부 및 상기 나노 세라믹 복합체 10 내지 60중량부인 것을 특징으로 하는 산화 그래핀-세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조방법.

청구항 8

제 1항에 따라 제조된 분산액이 코팅된 나트륨 이차전지용 분리막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화 그래핀과 나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조 방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 분산액이 코팅된 나트륨 이차전지용 분리막에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 탄화열공정을 통해 전처리된 산화 그래핀과 BaTiO_3 및 SrTiO_3 를 포함하는 나노 세라믹 복합체를 혼합하여 제조된 분산액의 제조방법과 이에 의해 제조된 분산액이 코팅되어 전극 성능이 향상된 나트륨 이차전지용 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 기존 이차전지는 자원적으로 한정적인 리튬을 사용함으로써 급증하는 수요와 부족한 공급의 불균형으로 인하여 차세대 이차전지에 대한 요구가 점점 커지고 있다. 이에 따라 나트륨이온전지(NIB)가 유력한 대체 디바이스로써 활발한 연구가 진행되고 있다. 기존 리튬 기반 시스템에서 음극재로 널리 사용된 흑연은 리튬·나트륨 이온반경 차이에 의한 삽입 및 탈리의 비가역성이 한계를 보였으며, 하드카본은 흡·탈착 반응 기반 낮은 가역용량 ($<300\text{mAhg}^{-1}$) 및 전류 속도에 따른 Na deposition 등의 안전성 문제를 야기할 수 있다. 전이금속 기반 음극 역시 부피팽창으로 인한 수명안정성이 야기되고 있으며 추후 차세대 중대형 전지용 나트륨이차전지 개발 시 양극-음극 간의 불균형한 안정성 문제를 해소하기 위한 나트륨 음극 설계가 반드시 필요한 상황이다.

[0004] 이에 따라, 높은 에너지밀도를 기반으로 전고체 전지의 음극 시스템으로써 고안정성 나트륨 금속 소재는 일반적인 LIB 방법론을 따라 전해질 내 Li+ 필요 확산 거리 축소를 위한 전류 밀도의 인위적 증가 및 과량의 전해질 염 사용, 텐드라이트 생성 억제제를 위한 전극 표면에 과도한 압력($>50\text{MPa}$)을 가하는 등의 실제 cell-module-pack에 적용하기 힘든 제한적인 환경과 공정변수를 적용한 연구들이 진행되고 있다.

[0005] 특히, 기존의 Li+의 거동을 바탕으로 하는 제한적인 공정제어는 미래의 ESS가 요구하는 나트륨 금속 음극 개발 방향과는 근본적으로 이온 확산거동 및 텐드라이트 형성 메커니즘이 완벽히 다르다. 따라서 나트륨이온 모빌리티를 극대화시키기 위해서는 Na^+ transference number, diffusivity, electric charge distribution에 기인한 나트륨 이온전달의 가변적 제어 및 계층적 통로 확보가 핵심이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조 방법 및 이에 의해 코팅된 나트륨 이차전지용 분리막을 통해 전극 성능이 향상된 나트륨 이차전지를 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명의 목적은 유전체 설계 및 표면공정기술의 관점에서 이온 전달 교란층 기반의 나트륨 텐드라이트

위상 제어 기술을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조 방법 및 이에 의해 제조된 분산액이 코팅된 나트륨 이차전지용 분리막을 제공한다.

[0012] 본 발명은 a) 산화 그래핀과 나노 세라믹 복합체를 교반 혼합하는 단계; b) 상기 혼합된 분산용액을 초음파 처리하는 단계; 및 c) 상기 초음파 처리된 분산용액을 균질화하는 단계;를 포함하는 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 a)단계의 교반 혼합은 양극 바인더 용매에 산화 그래핀과 나노 세라믹 복합체를 넣고 교반기를 통해 50 내지 70분 동안 1,400 내지 1,600rpm으로 교반 혼합하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 b)단계의 초음파 처리는 상기 a)단계를 통해 혼합된 분산용액을 초음파 분산기에 넣고 20 내지 40분 동안 초음파 처리하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 c)단계의 균질화는 상기 b)단계를 통해 초음파 처리된 분산용액을 균질기에 넣고 8,000 내지 12,000rpm으로 8 내지 12분간 균질화하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 산화 그래핀은 온도 400 내지 600℃에서 1 내지 3시간 동안 전처리 가스 100 부피부 대비 C_2H_2/N_2 가스 0.05 내지 0.3부피부가 포함된 전처리 가스를 사용하여 탄화열공정을 통한 전처리한 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 나노 세라믹 복합체는 $BaTiO_3$ 및 $SrTiO_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 구형 입자인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 분산액은 분산액 100중량부 대비 상기 산화 그래핀 30 내지 80중량부 및 상기 나노 세라믹 복합체 10 내지 60중량부인 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명은 상기 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조방법에 따라 제조된 분산액이 코팅된 나트륨 이차전지용 분리막을 제공한다.

[0020] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

발명의 효과

[0022] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조 방법 및 이에 의해 제조된 분산액이 코팅된 나트륨 이차전지용 분리막을 통해 전극 성능이 향상된 나트륨 이차전지를 제공할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 유전체 설계 및 표면공정기술의 관점에서 이온 전달 교란층 기반의 나트륨 덴드라이트 위상 제어 기술을 제공할 수 있다.

[0024] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 산화 그래핀과 나노 세라믹 복합체 입자의 혼합 과정을 나타낸 이미지이다.

도 2는 실시예에 따라 제조된 분산액을 스크린 프린팅을 이용하여 Separator 위해 코팅하는 과정을 나타낸 이미

지이다.

도 3은 실험예에 따른 전기화학 실험의 모식도이다.

도 4는 실험예에 따라 나타난 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 실험예에 따라 나타난 율속 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당하는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0028] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0029] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.
- [0030] 이하에서, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.
- [0032] 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조방법
- [0033] 본 발명은 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액 제조 방법에 관한 것으로서, a) 산화 그래핀과 나노 세라믹 복합체를 교반 혼합하는 단계; b) 상기 혼합된 분산용액을 초음파 처리하는 단계; 및 c) 상기 초음파 처리된 분산용액을 균질화하는 단계;를 포함한다.
- [0034] 상기 a)단계의 교반 혼합은 양극 바인더 용매에 산화 그래핀과 나노 세라믹 복합체를 넣고 교반기를 통해 50 내지 70분 동안 1,400 내지 1,600rpm으로 교반 혼합하는 것일 수 있다. 상기 교반 혼합은 바람직하게는 60분 동안 1,500rpm으로 진행될 수 있다. 상기 양극 바인더 용매는 바람직하게 PVDF(Polyvinylidene fluoride)일 수 있다.
- [0035] 상기 b)단계의 초음파 처리는 상기 a)단계를 통해 혼합된 분산용액을 초음파 분산기에 넣고 20 내지 40분 동안 초음파 처리하는 것일 수 있다. 상기 초음파 처리는 바람직하게는 30분간 진행될 수 있다.
- [0036] 상기 c)단계의 균질화는 상기 b)단계를 통해 초음파 처리된 분산용액을 균질기에 넣고 8,000 내지 12,000rpm으로 8 내지 12분간 균질화하는 것일 수 있다. 상기 균질화는 바람직하게는 10,000rpm으로 10분간 진행될 수 있다.
- [0037] 상기 산화 그래핀은 온도 400 내지 600℃에서 1 내지 3시간 동안 전처리 가스 100 부피부 대비 C₂H₂/N₂ 가스 0.05 내지 0.3부피부가 포함된 전처리 가스를 사용하여 탄화열공정을 통한 전처리한 것일 수 있다. 상기 탄화열 처리는 바람직하게는 500℃에서 2시간 동안 진행될 수 있다.
- [0038] 상기 탄화열공정을 통한 전처리를 통해 상기 산화 그래핀 내의 탄소 결정성을 증대시켜 결함이 줄어들 수 있다. 이를 통해 기계적-열적 안정성을 증대될 수 있다.
- [0039] 상기 나노 세라믹 복합체는 BaTiO₃ 및 SrTiO₃로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 구형 입자인 것일 수 있다.
- [0040] 상기 분산액은 분산액 100중량부 대비 상기 산화 그래핀 30 내지 80중량부 및 상기 나노 세라믹 복합체 10 내지

60중량부인 것일 수 있다.

[0042] 분산액이 코팅된 나트륨 이차전지용 분리막

[0043] 본 발명은 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액이 코팅된 나트륨 이차전지용 분리막에 관한 것이다.

[0044] 상기 산화 그래핀-나노 세라믹 복합체를 포함하는 분산액은 a) 산화 그래핀과 나노 세라믹 복합체를 교반 혼합하는 단계; b) 상기 혼합된 분산용액을 초음파 처리하는 단계; 및 c) 상기 초음파 처리된 분산용액을 균질화하는 단계;를 포함한 제조방법에 의해 제조된 것이다.

[0045] 상기 a)단계의 교반 혼합은 양극 바인더 용매에 산화 그래핀과 나노 세라믹 복합체를 넣고 교반기를 통해 50 내지 70분 동안 1,400 내지 1,600rpm으로 교반 혼합하는 것일 수 있다. 상기 교반 혼합은 바람직하게는 60분 동안 1,500rpm으로 진행될 수 있다. 상기 양극 바인더 용매는 바람직하게 PVDF(Polyvinylidene fluoride)일 수 있다.

[0046] 상기 b)단계의 초음파 처리는 상기 a)단계를 통해 혼합된 분산용액을 초음파 분산기에 넣고 20 내지 40분 동안 초음파 처리하는 것일 수 있다. 상기 초음파 처리는 바람직하게는 30분간 진행될 수 있다.

[0047] 상기 c)단계의 균질화는 상기 b)단계를 통해 초음파 처리된 분산용액을 균질기에 넣고 8,000 내지 12,000rpm으로 8 내지 12분간 균질화하는 것일 수 있다. 상기 균질화는 바람직하게는 10,000rpm으로 10분간 진행될 수 있다.

[0048] 상기 산화 그래핀은 온도 400 내지 600℃에서 1 내지 3시간 동안 전처리 가스 100 부피부 대비 C_2H_2/N_2 가스 0.05 내지 0.3부피부가 포함된 전처리 가스를 사용하여 탄화열공정을 통한 전처리한 것일 수 있다. 상기 탄화열 처리는 바람직하게는 500℃에서 2시간 동안 진행될 수 있다.

[0049] 상기 탄화열공정을 통한 전처리를 통해 상기 산화 그래핀 내의 탄소 결정성을 증대시켜 결함이 줄어들 수 있다. 이를 통해 기계적-열적 안정성을 증대될 수 있다.

[0050] 상기 나노 세라믹 복합체는 $BaTiO_3$ 및 $SrTiO_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 구형 입자인 것일 수 있다.

[0051] 상기 세라믹 나노 입자를 포함한 분산액은 상기 나트륨 이차전지용 분리막에 코팅되었을 때, 분리막의 코팅 표면적을 증가시키고 효율적인 나트륨 이온의 확산을 가능하게 하며 이온전도도를 증대시킬 수 있다.

[0052] 또한 상기 세라믹 나노 입자는 나트륨 이차전지에 적용하여 전해질 내 나트륨 이온의 확산 및 덴드라이트 제어, 분리막의 기계적 안정성 및 전지 반응 반응성 등의 전극 성능을 극대화시킬 수 있다.

[0053] 상기 분산액은 분산액 100중량부 대비 상기 산화 그래핀 30 내지 80중량부 및 상기 나노 세라믹 복합체 10 내지 60중량부인 것일 수 있다.

[0054] 상기 분산액이 코팅된 분리막을 포함하는 나트륨 이차전지는 이온전달 교란층으로써 강유전체에 기반하여 $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ 구형입자 및 표면 코팅을 통해 나트륨 이온의 모빌리티를 제어하고 전기이중층 내의 이온 불평형 구배를 해결할 수 있다.

[0056] [실시예 1]

[0057] 혼합기 12ml 용기에 NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidinone)를 6.5ml 넣은 후 PVDF를 0.1g 넣었다. 혼합기에 넣기 전에 시약스폰으로 뭉친 PVDF를 어느 정도 풀어준 후 용기 안에 지르코니아 볼 5개를 넣고 혼합기에 10분 동안 1500rpm으로 교반시키는 단계를 2회 반복하였다.

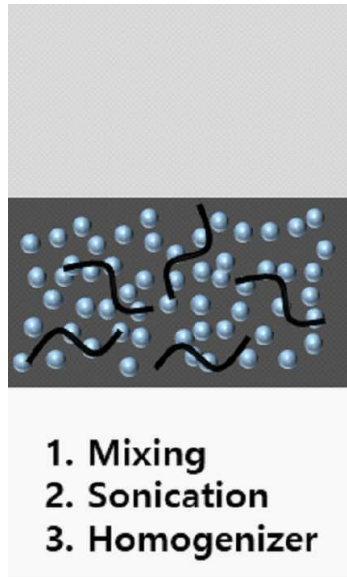
[0058] 그래핀을 온도 500℃에서 2시간 동안 전처리 가스 100 부피부 대비 C_2H_2/N_2 가스 0.15부피부가 포함된 전처리 가스를 사용하여 탄화열공정을 통한 전처리하여 산화 그래핀을 제조하였다.

[0059] 교반 후 녹은 상기 PVDF(Polyvinylidene fluoride)에 상기 제조된 산화 그래핀 0.675g을 넣은 후 다시 혼합기에 10분 동안 1500rpm으로 교반시켰다.

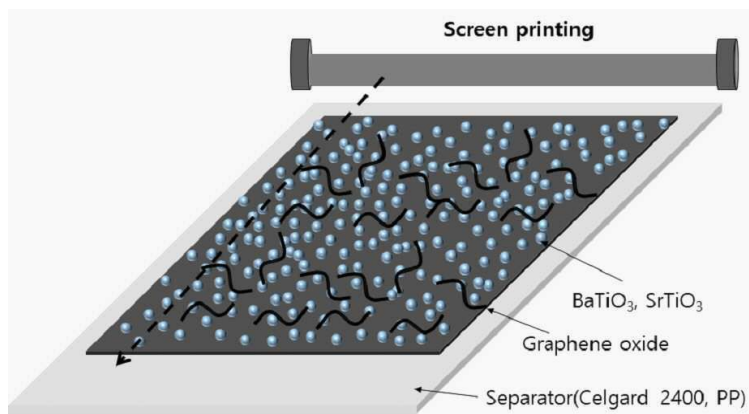
- [0060] 이 후, 80nm크기의 BaTiO_3 0.225g을 상기 혼합기에 넣은 후 10분 동안 1500rpm으로 교반시킨다. 이 때, 교반 후 제조된 용액의 점도는 용기를 수직으로 기울였을 때 살짝 흐르는 정도였다.
- [0062] [비교예 1]
- [0063] 혼합기 12ml용기에 NMP를 9.5ml 넣은 후 PVDF를 0.1g 추가한 후 시약스푼으로 뭉친 PVDF를 풀어주었다. 시약이 들어간 용기 안에 지르코니아 볼 5개를 넣고 혼합기에 10분 동안 1500rpm으로 교반시켰으며 이를 2회 반복하였다.
- [0064] 교반 후 녹은 PVDF에 산화 그래핀 0.9g을 넣은 후 다시 혼합기에 10분 동안 1500rpm으로 교반시켰다.
- [0066] [비교예 2]
- [0067] 혼합기 12ml용기에 NMP를 4.5ml 넣은 후 PVDF를 0.1g 넣었다. 혼합기에 넣기 전에 시약스푼으로 뭉친 PVDF를 어느 정도 풀어준 후 용기 안에 지르코니아 볼 5개를 넣고 혼합기에 10분 동안 1500rpm으로 교반시키는 단계를 2회 반복하였다.
- [0068] 교반 후 녹은 PVDF에 산화 그래핀 0.45g을 넣은 후 다시 혼합기에 10분 동안 1500rpm으로 교반시켰다.
- [0069] 이 후, 80nm크기의 BaTiO_3 0.45g을 상기 혼합기에 넣은 후 10분 동안 1500rpm으로 교반시킨다. 이 때, 교반 후 제조된 용액의 점도는 용기를 수직으로 기울였을 때 살짝 흐르는 정도였다.
- [0071] [실험예 1] 전기화학 실험
- [0072] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2를 통해 만들어진 용액을 유리 기관 위에 평평하게 고정된 pp 분리막의 한쪽 면 상단에 용액을 엮었다. 이 후 film casting doctor blade를 이용하여 $100\mu\text{m}$ 으로 천천히 일정한 속도로 casting 시킨 후 진공 오븐에 10시간 동안 80°C 로 건조시켰다.
- [0073] 실시예 1 및 비교예 1 내지 2 용액이 코팅 및 건조된 pp 분리막을 각각 16mm로 펀칭 후, 전해질 NaPF_6 , Spacer가 0.5T인 글러브 박스 안에 전해질 NaPF_6 , 양극 Na metal 14mm 및 음극 Cu foil 14mm인 코인 셀을 조립하였다. 상기 코인셀은 pp 분리막이 코팅된 면이 Cu foil을 보도록 놓고 전해질을 넣은 다음 Na metal을 올리고 기능성 분리막이 Cu foil 위의 성장하는 나트륨 텐드라이트를 억제하는 효과를 지녔는지 확인하기 위해 코팅막이 형성된 부분을 Cu foil쪽으로 두어 코인 셀을 조립하였다. 이는 도 3으로 나타내었다. 이때, 상기 코인 셀의 증착량(방전용량) 및 제거량(충전용량)은 Cu foil 넓이 기준으로 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 이다.
- [0074] 상기 제조된 코인 셀은 도 4 내지 5에 실시예 1을 포함하는 코인 셀을 G-BT1, 비교예 1을 포함하는 코인 셀을 Bare 및 비교예 2를 포함하는 코인 셀을 G-BT2로 나타내었다.
- [0076] 실험예 1의 결과, 도 4에 나타난 것과 같이, BaTiO_3 가 첨가되지 않고 산화 그래핀 층으로만 이루어진 비교예 1의 경우, 사이클이 진행될수록 충·방전 효율이 급속도로 떨어졌다. 이는 나트륨 이온의 분배를 효율적으로 하지 못하여 그래핀 층에 비가역적인 반응층이 생겼음을 나타낸다.
- [0077] 이에 반해, BaTiO_3 가 들어간 실시예 1 및 비교예 2의 경우 전반적으로 개선된 충방전 효율을 나타내며, 특히 실시예 1 샘플에서 가장 우수한 성능이 나타났다. 이는 BaTiO_3 및 산화그래핀 간의 적절한 비율을 가지는 실시예 1에서 나트륨이온의 모빌리티를 제어하고 안정적인 텐드라이트를 형성함을 나타낸다.
- [0078] 또한, 도 5에 나타난 것과 같이 실시예 1의 경우 충·방전 시간에 따른 Voltage profile을 나타내는 그래프에서 0V를 기준으로 평평한 부분은 편차가 비교예 1 및 비교예 2와 비교했을 때 상대적으로 작게 나타난다. 이는 BaTiO_3 및 산화그래핀 간의 적절한 비율을 가지는 실시예 1에서 과전압이 적고, 전극이 효율적으로 구동되고 있으며 장시간 구동에도 안정적으로 증착 및 제거 과정이 이루어짐을 나타낸다.

도면

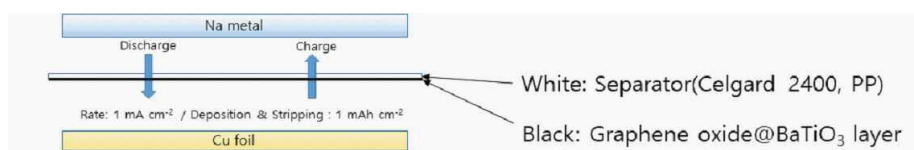
도면1



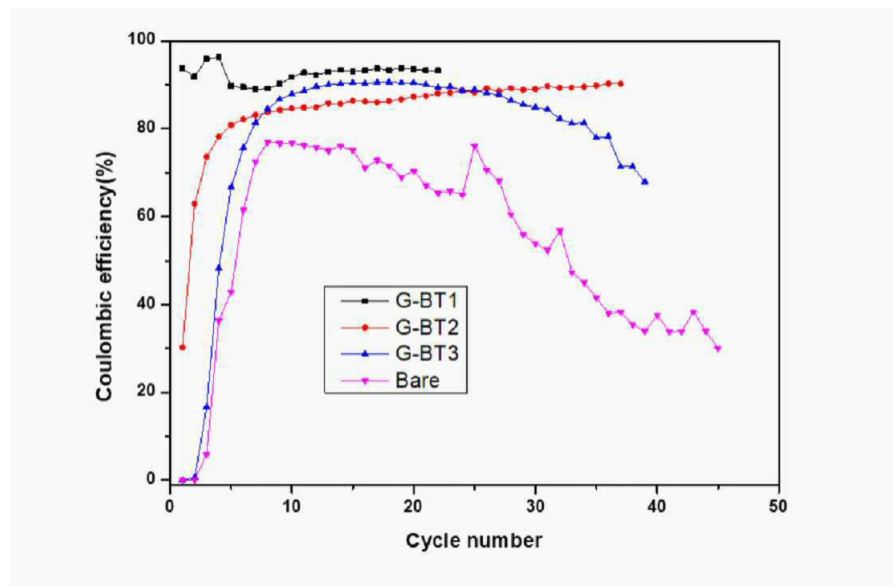
도면2



도면3



도면4



도면5

